Aula

9

ESTABILIDADE DOS ÍONS COMPLEXOS E PRINCIPAIS TIPOS DE REAÇÕES NOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

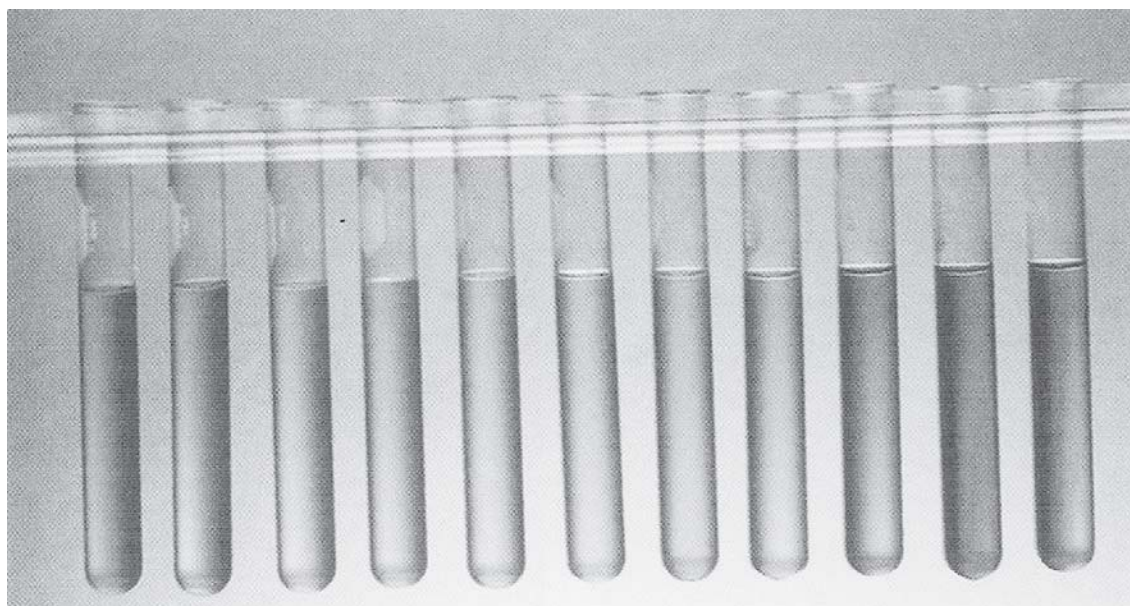
META

Apresentar alguns tipos de reações observadas nos compostos de coordenação.
Mostrar como pode ser determinada a constante de formação de íons complexos.

OBJETIVOS

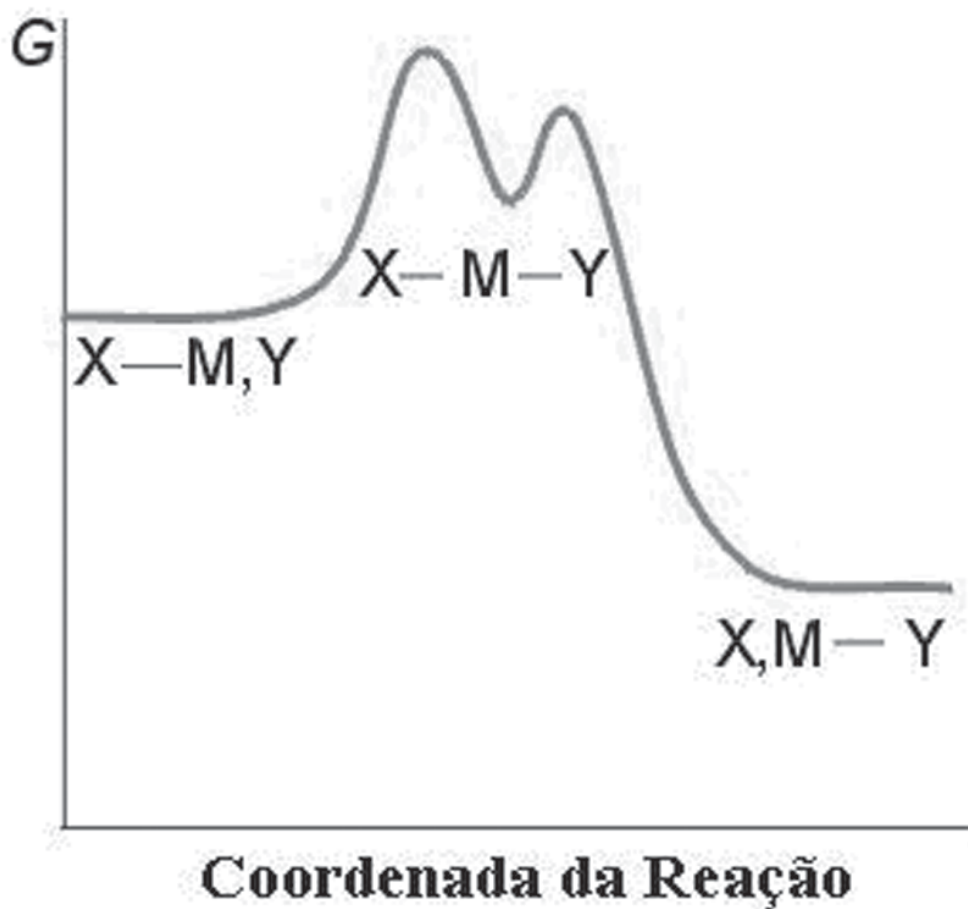
Ao final desta aula o aluno deverá:
determinar a constante de formação de íons complexos;
diferenciar compostos lábeis de inertes;
conhecer os principais tipos de reações observadas nos compostos de coordenação.

PRÉ-REQUISITO

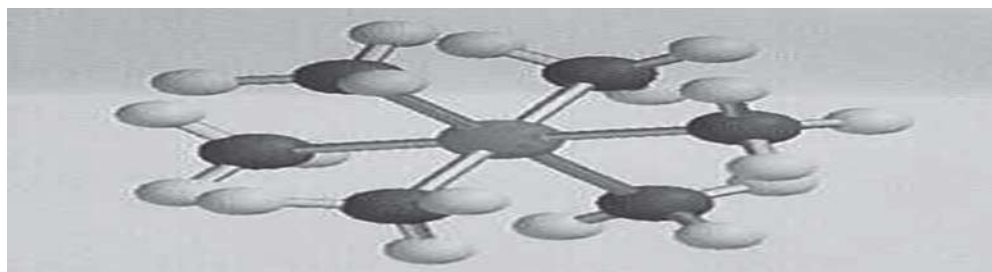
Saber os fundamentos da química de coordenação;
Saber a esteroquímica dos compostos de coordenação;
Compreender as teorias de ligação nos compostos de coordenação.

Tubos de ensaio mostrando vários compostos em solução.

INTRODUÇÃO

As propriedades dos compostos de coordenação são determinadas conjuntamente pelo íon metálico e pelos ligantes. Muitos complexos apresentam-se lábeis em solução, trocando rapidamente os ligantes coordenados pelas moléculas do solvente ou por outros ligantes. Esses complexos sempre se apresentam na forma termodinamicamente mais estável em solução. Por outro lado, muitos dos complexos denominados inertes devem sua existência unicamente à lentidão com que se dissociam, só trocando lentamente os ligantes em solução. A reatividade dos complexos, muito variada e rica em possibilidades, encontra grandes aplicações nos processos de síntese e catálise.

A dinâmica das reações químicas é controlada ou dimensionada por fatores termodinâmicos e cinéticos. Os primeiros referem-se às possibilidades das reações acontecerem; os segundos relacionam-se aos mecanismos e às velocidades com que tais reações acontecem.

Coordenada da reação para um mecanismo de troca de ligantes.

Para compreender a química das dissoluções que contem complexos metálicos, devemos estudar a natureza e estabilidade dos complexos que os íons metálicos podem formar com o solvente e com os grupos potencialmente ligantes que podem existir na dissolução. Intensas investigações permitiram obter uma imagem mais clara dos fatores que contribuem com a estabilidade dos complexos metálicos e proporcionaram informações de grande utilidade.

Ao agregar o ligante amin (NH_3), a dissolução de um sal de cobre (II), por exemplo, se produz uma reação muito rápida em que a água coordenada ao metal é substituída pelo ligante amin. O produto desta reação é representado geralmente pela fórmula $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, mas na realidade se formam vários compostos cujas quantidades relativas dependem da concentração do íon cobre (II) e da amônia (reações 1 a 4). A Figura 1 representa o a quantidade percentual das espécies químicas cobre (II), amoniacais em função da concentração de amônia livre.

Com base nos dados mostrados na Figura 1 pode-se concluir que o íon complexo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ é uma espécie muito importante porque predomina nas dissoluções que contem desde 0,01 a 5 M de amônia livre. Fora destes limites os outros amino complexos são mais abundantes.

Com base em dados teóricos, se deveria esperar que o número relativo de moléculas de água e amônia que rodeiam o íon Cu^{2+} fosse o mesmo que o número relativo na dissolução. Se a dissolução contivesse, por exemplo, iguais números de moléculas de NH_3 e H_2O, a espécie predominante deveria ser $[Cu(NH_3)_2(H_2O)]^{2+}$. Só que na prática, não são observados esta distribuição de grupos ligantes em volta do íon de cobre. Ou seja, os íons metálicos têm uma preferência por certos ligantes. O íon cobre (II) prefere, por exemplo, coordenar-se ao NH_3 do que a H_2O. Estas considerações discutidas anteriormente tem importância no sentido de que um aumento na concentração de NH_3 favorece a formação de compostos que contem um maior número de moléculas de NH_3 coordenadas.

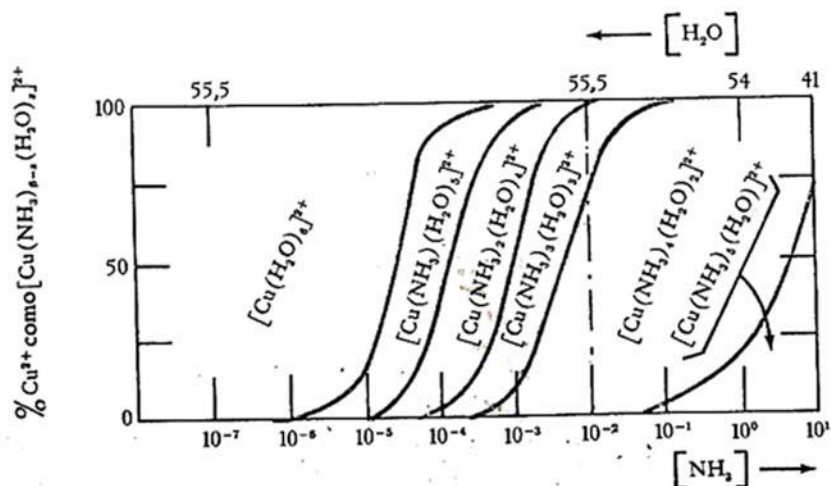



Figura 1. Constantes de velocidades para troca aquosa em hidratos metálicos em s^{-1}.

Em alguns casos, a preferência dos metais por certos grupos ligantes é compreendida facilmente. Com base em vários dados teóricos, é possível supor que os íons metálicos positivos preferem grupos ligantes aniônicos a grupos neutros ou carregados positivamente. Os fatores que determina qual é o grupo ligante que melhor coordena com um íon metálico são numerosos e não muito bem estabelecidos, mas alguns deles serão discutidos mais adiante.

As propriedades dos íons metálicos em dissolução dependem da natureza dos grupos ligantes que os rodeiam. O problema de estabelecer a composição da esfera de coordenação dos íons metálicos na presença de uma grande variedade de possíveis grupos ligantes tem sido estudado e os resultados destes estudos são expressos através das constantes de estabilidade.

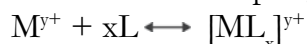
O estudo do comportamento dos compostos de coordenação em dissolução se supõe geralmente que o solvente é a água. Quando o solvente não é a água, as espécies químicas dissolvidas se encontram rodeadas por moléculas do solvente, e a reação de formação do complexo consiste, neste caso, da substituição de moléculas do solvente por outros grupos ligantes. Em princípio, o equilíbrio de solventes não aquosos podem ser estudados de forma análoga a das dissoluções aquosas.

CONSTANTES DE FORMAÇÃO OU DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS

Como você aprendeu nas aulas anteriores, um íon complexo é constituído por um átomo central, geralmente na forma catiônica, ligado a um conjunto de íons ou moléculas (os ligantes) através de ligações coordenadas, apresentando fórmulas do tipo $[ML_n]^q$.

O estudo quantitativo da estabilidade dos complexos e quelatos pode ser feito através do uso da "constante de estabilidade" ou da "constante de formação" desses compostos.

A estabilidade dos complexos é determinada pela energia de ligação metal-ligante (M-L). A ligação que ocorre é caracterizada quantitativamente pelas constantes que descrevem o equilíbrio dos complexos. Para um exemplo geral:

$M^{y+} + xL \longleftrightarrow [ML_x]^{y+}$

onde, M^{y+} representa o cátion metálico, L o grupamento neutro doador e $[ML_x]^{y+}$ é o íon complexo formado.

A constante de estabilidade absoluta é obtida aplicando-se ao equilíbrio químico, representado pela equação descrita abaixo:

$$K = \frac{[ML_x]^{y+}}{[M^{y+}]\,[L]^x}$$

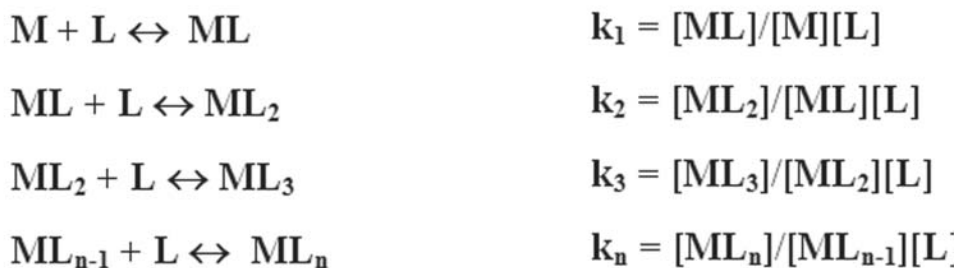
Esta constante define a relação entre a concentração do íon complexo do metal e as concentrações dos íons metálicos e dos ligantes livres na solução. Consequentemente, quanto maior o valor de K, maior a estabilidade do complexo do metal.

Quando se trata da formação de complexos envolvendo sucessivas etapas de reação, como no exemplo seguinte:

$$M + L \leftrightarrow ML \qquad k_1 = [ML]/[M][L]$$

$$ML + L \leftrightarrow ML_2 \qquad k_2 = [ML_2]/[ML][L]$$

$$ML_2 + L \leftrightarrow ML_3 \qquad k_3 = [ML_3]/[ML_2][L]$$

$$ML_{n-1} + L \leftrightarrow ML_n \qquad k_n = [ML_n]/[ML_{n-1}][L]$$

As constantes k_1, k_2, k_3, k_n, são conhecidas como "constantes de formação parciais" e o produto delas é a "constante de formação absoluta ou total".

Combinando-se por multiplicação, todas as equações acima, obtém-se:

$$M + nL \leftrightarrow MLn \qquad K = [MLn]/[M][L]^n$$

ou: K = k1 k2 k3..... kn, onde: K = constante de estabilidade ou constante de formação do complexo.

Os valores dessas constantes são determinados experimentalmente. Mas, as cargas e os raios dos átomos centrais podem ser usados como critérios para previsões sobre as estabilidades e, conseqüentemente, para prever se esses valores são altos ou baixos. Isso pode ser percebido analisando-se os dados contidos na Tabela 1, que se referem à substituição de uma molécula de água por hidroxila em cinco hidratos de íons metálicos diferentes, através de reações em meio aquoso do tipo:

$$[M(H_2O)_n]^q + OH^- \leftrightarrow [M(H_2O)_{n-1}(OH)]^{q-1} + H_2O$$

+5 , +6 , +7

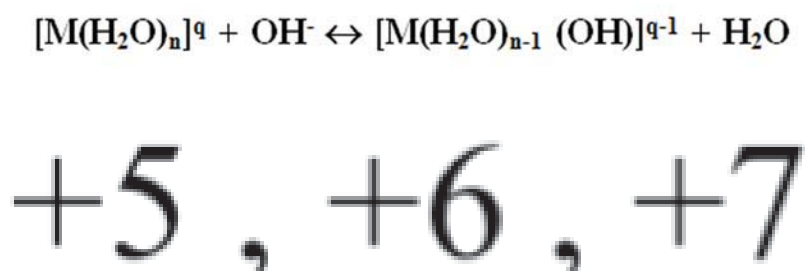



Tabela 1. Efeitos das cargas e dos raios sobre as constantes de estabilidade de complexos de fórmula $[M(OH)]^{q-}$

Com os dados obtidos nessas reações, você pode observar que as constantes de estabilidade da primeira coordenação entre Li^+, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Y^{3+}, Th^{4+} a Al^{3+} e o íon OH^- aumentam a medida que a relação entre as cargas os raios dos cátions aumentam.

Nesses exemplos, foram citados, apenas, os equilíbrios referentes à troca do primeiro ligante. Mas, pode haver outros equilíbrios, com a substituição de outras moléculas de água, o que, certamente, não ocorre numa única etapa. O mais lógico é que existam tantas etapas quantas são as substituições.

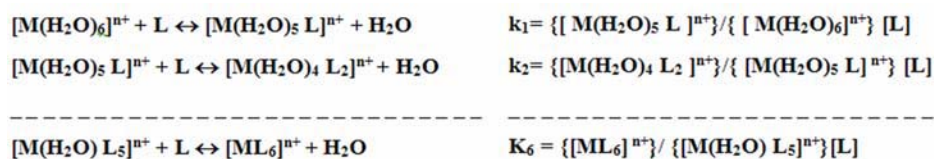
Assim, na formação de um complexo em meio aquoso em que todas as moléculas de água sejam substituídas por um ligante monodentado, se o cátion hidratado for um íon complexo do tipo $[M(H_2O)_6]^{n+}$, devem ser estabelecidos seis equilíbrios químicos distintos.

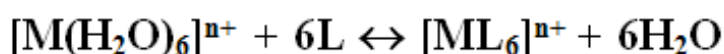
Caso o ligante substituinte seja de natureza molecular (o NH_3, por exemplo), os equilíbrios estabelecidos podem ser representados da seguinte forma:

$[M(H_2O)_6]^{n+} + L \leftrightarrow [M(H_2O)_5 L]^{n+} + H_2O$ $\quad k_1 = \{[M(H_2O)_5 L]^{n+}\}/\{[M(H_2O)_6]^{n+}\}[L]$

$[M(H_2O)_5 L]^{n+} + L \leftrightarrow [M(H_2O)_4 L_2]^{n+} + H_2O$ $\quad k_2 = \{[M(H_2O)_4 L_2]^{n+}\}/\{[M(H_2O)_5 L]^{n+}\}[L]$

--------------------------- --------------------------

$[M(H_2O) L_5]^{n+} + L \leftrightarrow [ML_6]^{n+} + H_2O$ $\quad K_6 = \{[ML_6]^{n+}\}/\{[M(H_2O) L_5]^{n+}\}[L]$

Nessas equações, as concentrações de água são omitidas por serem consideradas constantes (55,5 M) nas soluções aquosas, ficando incluídas nos valores de K. Além dessa simplificação, por uma questão de racionalidade, apresentamos apenas três das seis etapas da formação do complexo, ficando as outras subentendidas como existentes. Mas, seria interessante você completá-las e, feito isso, se você somar as equações químicas das seis etapas, terá como resultado a equação química de formação do [ML6]n+ em meio aquoso, que é expressa na forma:

$$[M(H_2O)_6]^{n+} + 6L \leftrightarrow [ML_6]^{n+} + 6H_2O$$

Como essas reações levam a formação do $[ML_6]^{n+}$ em etapas sucessivas, as constantes de equilíbrio correspondentes a cada etapa de reação (ki) são denominadas constantes de formação ou de estabilidade sucessivas. Ainda sobre essas constantes, se você multiplicar as equações referentes às seis etapas de reação, terá como resultado a constante de formação de complexo $[ML_6]^{n+}$, operação que você pode expressar na forma:

$$K = k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 k_6$$

ou

$$K = \frac{\{[M(H_2O)_6)]^{n+}\}}{\{[M(H_2O)_6]^{n+}\}[L]^6}$$

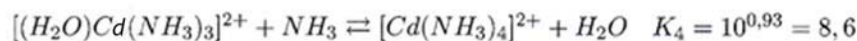
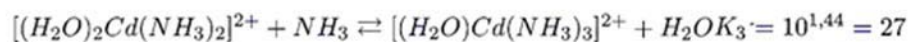
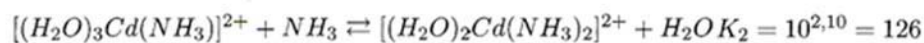
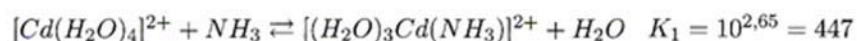
Esses equilíbrios químicos, mesmo sendo razoavelmente complexos, podem ser estudados experimentalmente, sendo úteis na interpretação dos mecanismos e das estruturas das espécies envolvidas nessas reações.

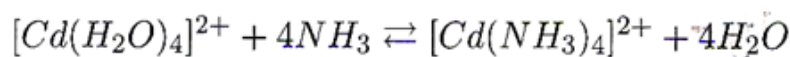
Um fato observado nesses estudos é que, geralmente, os valores das constantes sucessivas diminuem do primeiro para o último equilíbrio ($k_1 > k_2 > k_3 > \ldots > k_n$). Quando isso não ocorre, normalmente é porque o complexo formado tem estrutura diferente do complexo inicial. Como demonstração dos princípios aqui expostos, apresentamos a seguir dados experimentais sobre a formação do íon complexo $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ (tetramincádmio(II)) a partir de uma solução aquosa de um sal de cádmio (II), em que as constantes foram calculadas através de equações como as que acabamos de analisar, o que pode ser sintetizado na forma:

$$[Cd(H_2O)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [(H_2O)_3Cd(NH_3)]^{2+} + H_2O \quad K_1 = 10^{2,65} = 447$$

$$[(H_2O)_3Cd(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [(H_2O)_2Cd(NH_3)_2]^{2+} + H_2O\, K_2 = 10^{2,10} = 126$$

$$[(H_2O)_2Cd(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [(H_2O)Cd(NH_3)_3]^{2+} + H_2O K_3 = 10^{1,44} = 27$$

$$[(H_2O)Cd(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cd(NH_3)_4]^{2+} + H_2O \quad K_4 = 10^{0,93} = 8,6$$

Usando esses dados, você pode verificar que a soma das quatro reações resulta na reação de substituição das quatro moléculas de água coordenadas ao cádmio (II) por quatro moléculas de amônia, conforme está expresso a seguir:

$$[Cd(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

Ao mesmo tempo, você pode determinar o valor da constante de formação (ou de estabilidade) do $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, multiplicando as quatro constantes de estabilidade sucessivas obtendo o valor 107,12, o que se escreve na forma:

$$\mathbf{K = k_1k_2k_3k_4}$$

$$\mathbf{K = 10^{2,65} \times 10^{2,10} \times 10^{1,44} \times 10^{0,93} = 10^{7,12}}$$

$$\mathbf{K = 1,32x10^7}$$

Esse resultado indica que o íon $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ é muito estável. Isso, porém, não significa que ele seja inerte, isto é: que no $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ as moléculas de NH_3 mantenham-se ligadas ao cádmio o tempo todo. Em princípio, todos os compostos podem reagir e, mesmo nos complexos estáveis, os ligantes se desligam dos metais, retornando imediatamente ou sendo substituídos por outros iguais. Se o complexo é instável, a ação é definitiva, ou seja, os ligantes saem ou são substituídos por outros ligantes de forma permanente.

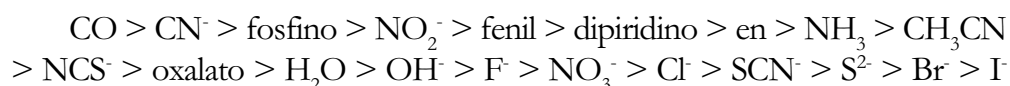
O íon complexo está em equilíbrio com o íon do metal central e seus ligantes. No exemplo acima, o equilíbrio é expresso pela constante de instabilidade do complexo (K_f):

$K_f = [Cu^{2+}]\ [NH_3]_4/[Cu(NH_3)_4]^{+2}$

Quanto maior for a constante, tanto menos estável é o complexo e maior a tendência do íon complexo se dissociar. A constante de equilíbrio é freqüentemente chamada de constante de dissociação ou constante de instabilidade, porque ela mede a tendência do íon complexo se dissociar, em outras palavras, uma medida da sua instabilidade.

FATORES QUE AFETAM A ESTABILIDADE DE UM COMPLEXO

a) Carga do íon metálico - Segundo as regras de Fajans, quanto menor o tamanho de um cátion, maior a sua carga e maior o campo elétrico gerado por ele. E isso acarreta conseqüências na estabilidade de um complexo. Um cátion metálico pequeno, portanto, possui uma carga elevada e, portanto, o campo elétrico gerado por ele é grande. Isso facilita a acomodação de um maior número de ligantes em torno de si.
b) Número de ligantes - Comparando-se um complexo octaédrico com um complexo tetraédrico, ambos com o mesmo íon metálico e os mesmos tipos de ligantes, deverá ser mais estável o octaédrico. Seis ligantes promovem um campo eletromagnético cerca de duas vezes mais forte do que quatro ligantes.
c) Geometria do complexo - Os ligantes em um complexo octaédrico estão dirigidos de maneira mais eficaz do que em um complexo tetraédrico. No octaedro os ligantes exercem uma influência máxima sobre os orbitais e_g (sobre os eixos) e muito baixa sobre os orbitais t_{2g}. Nos complexos tetraédricos ocorre o oposto. Assim, o valor de 10Dq nos complexos octaédricos é maior. Isto significa que a energia liberada no desdobramento dos orbitais d (transição d-d) é maior, logo, o complexo é mais estável.
d) Natureza dos ligantes - A natureza dos ligantes é um dos fatores mais importantes na estabilidade do complexo. Do ponto de vista eletrostático, ligantes de carga negativa ou íons pequenos produzem uma maior separação do campo cristalino, porque a repulsão elétron-elétron gerada por um ligante de carga negativa real é muito maior do que por um ligante neutro. Os ligantes são classificados em fortes ou fracos, segundo a série espectroquímica. Veja uma parte dela (em ordem decrescente de força):

$CO > CN^- >$ fosfino $> NO_2^- >$ fenil $>$ dipiridino $>$ en $> NH_3 > CH_3CN > NCS^- >$ oxalato $> H_2O > OH^- > F^- > NO_3^- > Cl^- > SCN^- > S^{2-} > Br^- > I^-$

Os ligantes de campo forte influenciam uma transição d-d no metal, de modo que o elétron ocupe um orbital semipreenchido, isto é, de modo a emparelhar elétrons. Isso causa uma redução na soma dos spins (um orbital com dois elétrons tem momento de spin igual a zero). O complexo, nesse caso, é chamado *complexos de spin baixo*. Já os ligantes de campo

fraco influenciam uma transição, de modo que o elétron ocupe um orbital vazio. Nesse caso, o complexo é chamado *complexo de spin alto*, porque a soma dos spins é maior, já que não há emparelhamento.
e) Natureza do íon metálico - Dentro de um mesmo período na tabela periódica, as diferenças entre os valores de 10Dq dos complexos desses metais não são grandes. Quando se passa para outros períodos (3d para o 4d e deste para o 5d) estas diferenças se tornam maiores. Esta é uma tendência geral para todos os elementos de transição, e estudos mostram que complexos da 2ª e 3ª série de transição são quase exclusivamente de spin baixo. Na 1ª série de transição existem um grande número de complexos de spin alto e baixo.

VELOCIDADE E MECANISMOS DE SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTES

As velocidades de reação são tão importantes quanto o equilíbrio em química de coordenação.

Durante uma reação química, as concentrações dos reagentes diminuem e as concentrações dos produtos aumentam sistematicamente até que seja estabelecido um equilíbrio químico. Esse fato é mostrado na Figura 2, na qual aparecem as concentrações dos complexos $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ e $[Co(NH_3)5H_2O]^{3+}$ durante a transformação do primeiro no segundo, por meio da substituição do cloreto pela água, num processo que pode ser equacionado na forma:

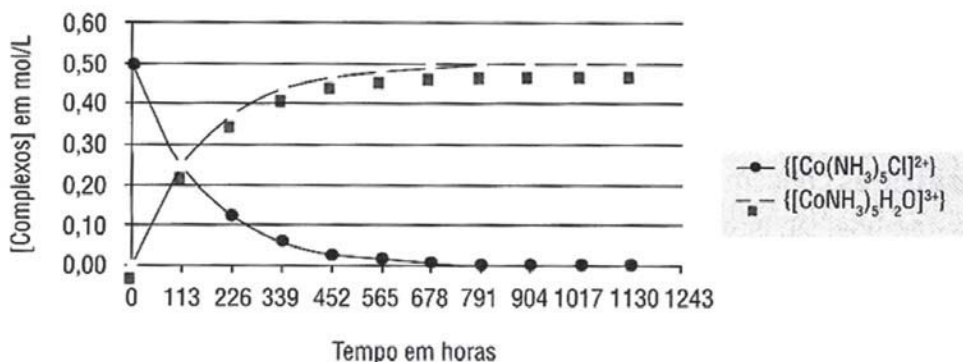
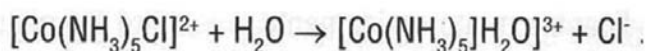
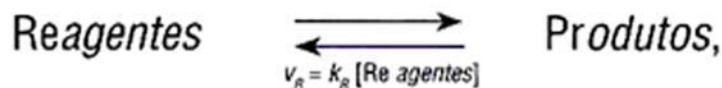



Figura 2. Concentrações do $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ e $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, durante a substituição do cloreto pela água.

Como você pode observar, após 9,04 x 10^2 horas de reação, a concentração do reagente, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, reduz-se praticamente a zero, enquanto a concentração do produto, $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, é quase igual a 0,5

M, que era a concentração inicial do reagente, assim permanecendo após ser atingido o equilíbrio químico.

Conseqüentemente, considerando que, no equilíbrio, as velocidades de conversão dos reagentes em produtos e de produtos em reagentes são iguais, como é indicado nas equações seguintes:

$$\text{Reagentes} \underset{v_P = k_P [\text{Pr odutos}]}{\overset{v_R = k_R [\text{Re agentes}]}{\rightleftarrows}} \text{Produtos},$$

$$v_{Reagentes} = v_{Produtos}$$

$$v_{Reagentes} = k_{reagentes}[\text{Reagentes}]$$

$$v_{Produtos} = k_{Produtos}[\text{Produtos}]$$

Você pode concluir que a constante de velocidade de conversão dos reagentes em produtos é muito maior do que a constante de conversão dos produtos em reagentes.

Se isso é verdade, você poderia perguntar: então, como se explica o fato do $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ converter-se no $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ nessa reação? E a resposta pode ser simples: a cinética não define se uma reação acontece; a cinética trata somente da velocidade e dos mecanismos da reação. Sobre a ocorrência ou não, os fatores termodinâmicos é que são determinantes e, na reação que estamos analisando, o $\Delta_o G$ é negativo.

LABILIDADE E INÉRCIA DOS COMPLEXOS

Os complexos termodinamicamente instáveis, mas que sobrevivem por longos períodos (no mínimo um minuto) são chamados de inertes. Os complexos que sofrem um rápido equilíbrio são chamados de lábeis.

Um dos poucos aspectos convergentes entre a estabilidade (dependente do ÄG) e a labilidade (dependente da constante de velocidade) dos complexos ocorre em relação às cargas e aos raios do átomo central. De fato, como já vimos nesta aula, a estabilidade sempre aumenta com o aumento da carga e com a diminuição do raio do átomo central e, conforme veremos agora, a labilidade sempre diminui com o aumento da carga e com a diminuição do raio do átomo central dos complexos.

Isso fica evidenciado quando se analisa a Tabela 1 e da Figura 3 na qual vários cátions estão posicionados de acordo com as constantes de velocidade das suas trocas aquosas.

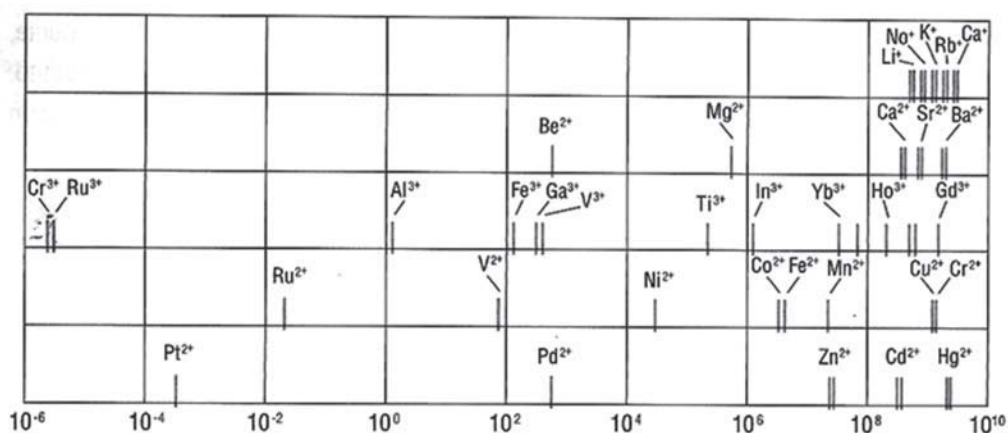



Figura 3. Constantes de velocidades para troca aquosa em hidratos metálicos em s^{-1}.

Os dados contidos na Figura 3 mostram que constantes de velocidade para troca aquosa sobre cátions dos hidratos metálicos variam entre 10^{-4} e 10^{10}. Como essa faixa de velocidades é muito ampla, H. B. Gray e C. H. Langford, em 1968, resolveram dividi-los em quatro classes, descritas a seguir.

Classe I – hidratos de trocas muito rápidas, com constantes de velocidade superiores a 108 s-1. Nessa classe, encontram-se os hidratos de alcalinos, alcalinos terrosos (exceto Be^{2+} e Mg^{2+}), Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Cr^{2+} e Cu^{2+}.
Classe II – hidratos cujas constantes de velocidade estão entre 10^4 e 10^8 s^{-1}. Nesta classe, estão o Mg^{2+} e os cátions M^{2+} do primeiro período de transição, exceto V^{2+}, Cr^{2+} e Cu^{2+}.
Classe III – hidratos cujas constantes de velocidade estão entre 10^0 e 10^4 s^{-1}. Essa classe inclui Be^{2+}, V^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+} e diversos cátions 3+ de elementos do primeiro período de transição.
Classe IV – os hidratos desta classe são considerados inertes, apresentando constantes de velocidade inferiores a 10^0. Entre eles, estão o Cr^{3+}, Ru^{3+}, Co^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+} e Pt^{2+}.

Uma classificação mais simples foi apresentada por Henry Taube (1915-2005), estabelecendo que os compostos de coordenação inertes são aqueles cujas substituições dos seus ligantes têm tempos de meia-vida superiores a alguns minutos, sendo suficientemente altos para serem determinados pelos métodos clássicos de medidas cinéticas, ou seja, por experiências nas quais é possível acompanhar as variações das concentrações dos reagentes em termos de mudanças de pH, densidade ótica, liberação de gás, precipitação de sólidos, entre outros fenômenos. Para Taube, os demais compostos, cujas velocidades de substituição são muito altas (só podendo ser estudadas através de métodos que possibilitem medidas imediatas, com sistemas de registro eletrônico), são classificados como lábeis.

Por essa concepção, a maioria dos complexos octaédricos dos elementos do primeiro período de transição são lábeis, o que significa dizer que esses complexos quando postos em solução entram em equilíbrio com ligantes adicionados a essas soluções, ou com moléculas do próprio solvente, se este funcionar como ligante, de forma tão rápida que torna impossível acompanhar as variações das concentrações das espécies reagentes.

É importante frisar que isso não acontece para todos os complexos. Por exemplo, muitos dos que são formados pelo cromo (III) e pelo cobalto (III) apresentam tempos de meia-vida superiores a uma hora, podendo chegar a semanas, e é com estes que, normalmente, são feitos estudos sobre os mecanismos de reação.

MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTES

Uma reação de substituição de ligante (representados abaixo) é uma reação em que uma base de Lewis (Y) desloca outra (X) de um ácido de Lewis:

Essa classe de reações inclui as reações de formação de complexos, nas quais o grupo de saída, a base X, é uma molécula do solvente, e o grupo de entrada, a base Y, é um outro ligante.

$$Y + M\text{-}X \longrightarrow M\text{-}Y + X$$

Um exemplo de reação de substituição de ligantes deste tipo é a substituição de um ligante H_2O pelo ligante Cl^-:

$$[Co(OH_2)_6]^{2+} + Cl^- \longrightarrow [CoCl(OH_2)_5]^+ + H_2O$$

O mecanismo de uma reação é a seqüência de etapas elementares pela qual a reação ocorre. Uma vez que o mecanismo foi desvendado, a atenção e volta aos detalhes do processo de ativação da etapa determinante da velocidade. Em alguns casos o mecanismo global não está totalmente resolvido e a única informação disponível é a etapa determinante da velocidade.

O primeiro estágio na análise cinética de uma reação é estudar como a velocidade varia a medida que as concentrações dos reagentes são modificadas. Esse tipo de investigação conduz a identificação das leis de velocidades, que são equações diferenciais que governam a velocidade de mudança das concentrações dos reagentes e dos produtos.

Em esquemas simples de reação, a etapa elementar mais lenta da reação domina a velocidade da reação global e é chamada de etapa determinante da velocidade. Entretanto, em geral, todas as etapas na reação contribuem para a lei de velocidade e afetam sua velocidade. Desse modo, juntamente com estudos estereoquímicos e outros estudos, a de-

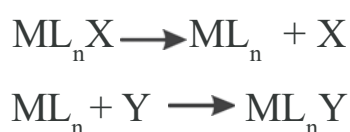
terminação da lei de velocidade é o caminho para elucidação do mecanismo de reação.

Três classes principais de mecanismos foram identificadas: o mecanismo dissociativo, o asociativo e o de troca.

MECANISMO DISSOCIATIVO

O mecanismo dissociativo, simbolizado por D, é uma seqüência de reações em que um intermediário com número de coordenação reduzido é formado pela saída do grupo de saída:

$$ML_nX \longrightarrow ML_n + X$$

$$ML_n + Y \longrightarrow ML_nY$$

Onde ML_n é o átomo do metal e qualquer ligante espectador (ligante que esta presente no complexo mas não é substituído na reação). Por exemplo, foi proposto que a substituição do hexacarboniltungstênio(0) pela fosfina ocorre pela dissociação do CO do complexo:

$$W(CO)_6 \longrightarrow W(CO)_5 + CO$$

Seguido pela coordenação da fosfina (PPh_3):

$$W(CO)_5 + PPh_3 \longrightarrow W(CO)_5PPh_3$$

O perfil generalizado da reação é mostrado na Figura 4.

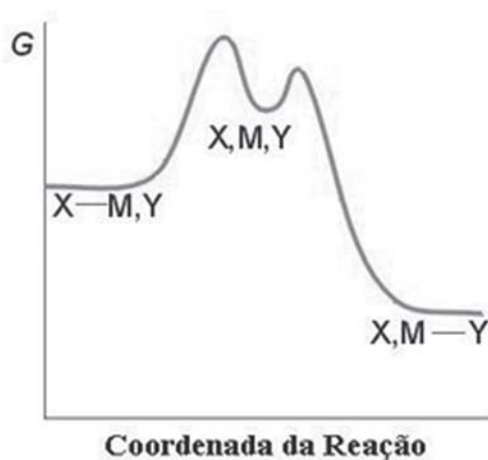
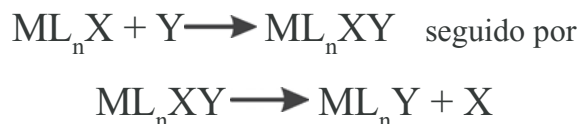



Figura 4. Perfil da reação para o mecanismo dissociativo, D.

MECANISMO ASSOCIATIVO

O mecanismo associativo, simbolizado por A, envolve uma etapa em que um intermediário com número de coordenação mais elevado do que o composto original é formado:

$$ML_nX + Y \longrightarrow ML_nXY \quad \text{seguido por}$$

$$ML_nXY \longrightarrow ML_nY + X$$

Por exemplo, a troca de $^{14}CN^-$ com os ligantes do complexo quadrático plano $[Ni(CN)_4]^{2-}$. A primeira etapa é a coordenação do ligante ao complexo:

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + {}^{14}CN^- \longrightarrow [Ni(CN)_4\,{}^{14}(CN)]^{3-}$$

Subsequentemente um ligante é descartado:

$$[Ni(CN)_4\,{}^{14}(CN)]^{3-} \longrightarrow [Ni(CN)_3\,{}^{14}(CN)]^{2-} + CN^-$$

O perfil generalizado da reação de associação é mostrado na Figura 5.

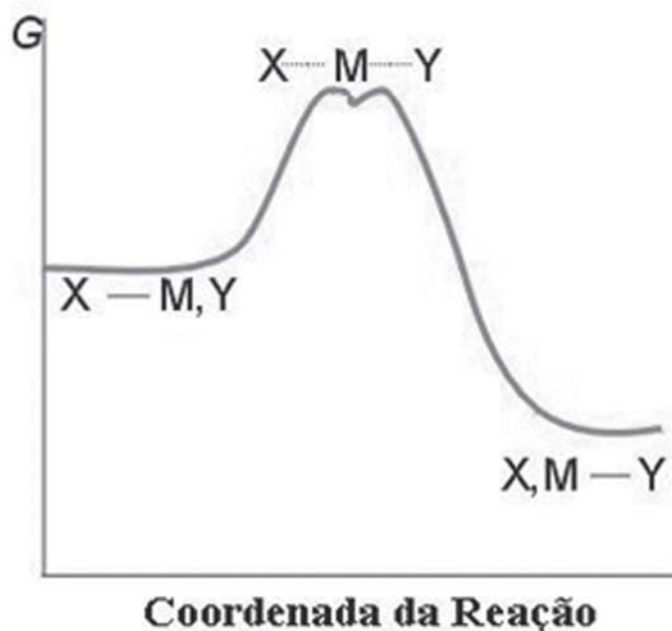



Figura 5. Perfil da reação para o mecanismo associativo, A.

MECANISMO DE TROCA

O mecanismo e troca, simbolizado por I (Figura 6), ocorre em uma etapa:

$$ML_nX + Y \longrightarrow X.......ML_n..........Y \longrightarrow ML_nY + X$$

Os grupos de saída e entrada são trocados em uma única etapa, formando um complexo ativado, mas não m intermediário verdadeiro. As diferenças entre os mecanismos A e I depende se o intermediário persiste o suficiente par ser detectável. Neste caso, o mecanismo de troca (ou intercâmbio) pode ser distinguido de um associativo demonstrando-se que o intermediário possui uma vida relativamente longa.

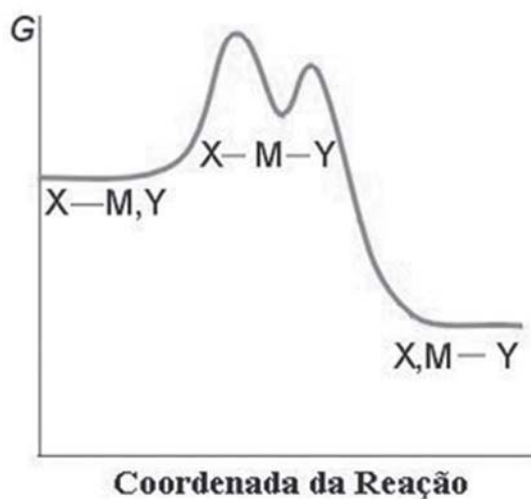



Figura 6. Perfis de reação para o mecanismo de troca, I.

ATIVIDADE PRÁTICA

A seguir será descrita um roteiro de atividade prática que poderá ser desenvolvido no laboratório e que relacionam os assuntos teóricos vistos nesta aula. Os objetivos desta prática são de estudar as reações de complexação e interpretar o deslocamento do respectivo equilíbrio químico; Bem como calcular a constate de estabilidade destes complexos.

Para desenvolvimento desta aula serão necessários alguns materiais, reagentes, vidrarias e similares. Antes de iniciar a prática separe todos os materiais que serão utilizados. Procure estudar previamente a prática e pesquisar sobre as reações que serão executadas.

Materiais

Tubos de ensaio; estante para tubos de ensaios; conta-gotas; bastão de vidro; balança; espátula; vidro de relógio; pisseta; cubeta; espectrofotômetro;

Reagentes e indicadores

Tiocianato de potássio 15 mM (em KNO_3 0,5 M); Nitrato de potássio 0,5 M; Cloreto de Ferro (III) 20 mM (em KNO_3 0,5 M); Sulfato de cobre 0,5 M; EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) 0,5 M; àgua destilada; amônia concentrada; ácido clorídrico concentrado.

Procedimento

Parte A - Determinação da constante de estabilidade do complexo $[FeSCN]^{2+}$
a) Misture num tubo de ensaio 1 ml de solução 15 mM em tiocianato com 1 ml de solução 20 mM que contem o íon ferro (III) e 8 ml de KNO_3 (0,5 M);
b) Em um espectrofotômetro, determine o valor de absorbância desta solução a 450 nm;
c) Prepare também uma solução em que o tiocianato é substituído por nitrato de potássio 0,5 M.
d) Use como branco a solução de KNO_3 0,5 M.

Parte B - Estudo Comparativo de estabilidade de complexos de Cu (II) com diferentes ligantes:
Prepare as seguintes soluções tendo o cuidado de anotar a cor dos complexos formados:
1. 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais 2 ml de água destilada;
2. 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais 15 gotas de HCl concentrado;
3. 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais 15 gotas de HCl concentrado + 4 ml de água destilada;
4. 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais gotas de amônia (anote o nº de gotas);
5. 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais 15 gotas de HCl concentrado mais gotas de NH_3 concentrado, até não haver alteração de cor;
6. 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais gotas da solução de EDTA 0,5 M até não haver alteração de cor (anote o número de gotas);
7. 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais 10 gotas de HCl concentrado mais igual número de gotas utilizadas em 6) de EDTA;
8. 2 ml da solução 0,5 M de sulfato de cobre mais de gotas de amônia (igual nº ao utilizado em 4) mais gotas de EDTA até mudança de cor;

CONCLUSÃO

Nesta aula foi realizado o estudo da estabilidade dos íons complexos e dos principais tipos de reações nos compostos de coordenação. Como principais tópicos abordados podemos destacar:
- Constantes de formação ou de estabilidade de complexos;
- Fatores que afetam a estabilidade de um complexo: carga do íon metálico, número de ligantes, geometria do complexo, natureza dos ligantes e natureza do íon metálico;
- Velocidade e mecanismos de substituição de ligantes: labilidade e inércia dos complexos; mecanismo de substituição de ligantes (dissociativo, associativo e o de troca);
- Atividade prática.

Através da atividade prática pretende-se que tenha sido possível fazer uma correlação com os assuntos teóricos vistos nesta aula, pois os objetivos desta são de estudar as reações de complexação e interpretar o deslocamento do respectivo equilíbrio químico, bem como calcular a constate de estabilidade destes complexos.

RESUMO

Nesta aula são apresentados alguns tipos de reações observadas nos compostos de coordenação bem como também é discutido como pode ser determinada a constante de formação de íons complexos.

Para compreender a química das dissoluções que contem complexos metálicos, devemos estudar a natureza e estabilidade dos complexos que os íons metálicos podem formar com o solvente e com os grupos potencialmente ligantes que podem existir na dissolução. Nestes casos, as propriedades dos compostos de coordenação são determinadas conjuntamente pelo íon metálico e pelos ligantes.

Muitos complexos apresentam-se lábeis em solução, trocando rapidamente os ligantes coordenados pelas moléculas do solvente ou por outros ligantes. Esses complexos sempre se apresentam na forma termodinamicamente mais estável em solução. Por outro lado, muitos dos complexos denominados inertes devem sua existência unicamente à lentidão com que se dissociam, só trocando lentamente os ligantes em solução.

Foram apresentados também na aula os fatores que afetam a estabilidade de um complexo, tais como carga do íon metálico, número de ligantes, geometria do complexo, natureza dos ligantes e natureza do íon metálico.

Ao final da aula foi proposta uma atividade prática a qual relaciona os conteúdos teóricos visto na aula. Através desta atividade pretende-se estudar as reações de complexação e calcular a constate de estabilidade destes complexos.

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Quais parâmetros podem ser usados para definir se um complexo é estável ou instável e quais as condições para estabilidade?
2. Qual é a diferença entre um composto inerte e um composto lábil?
3. Como variam as estabilidades dos complexos $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$e $[Rb(H_2O)_6]^{+}$? Justifique sua resposta.
4. Faça um resumo dos principais assuntos teóricos abordados nesta aula.
5. Discuta as reações químicas observadas na atividade prática.
6. Descreva os equilíbrios entre o íon Cu^{2+} e o ligante (NH_3) e defina as respectivas constantes parciais e globais de equilíbrio.
7. Escreva as reações observadas nos ensaios 1 a 8 da atividade prática e compare qualitativamente as estabilidades relativas dos vários complexos formados. Veja se a sua previsão está de acordo com os valores das constantes de estabilidade dos complexos de Cu (II).

PRÓXIMA AULA

Aula prática: relações entre a cor de um complexo de metal de transição e a energia de estabilização do campo cristalino.

REFERÊNCIAS

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed., Porto Alegre: Bookman, 2003.
BASOLO, F.; JOHNSON, R. **Coordination Chemistry**, Editorial Reverté, 1978.
FARIAS, R. F.; et al. S. P. **Química de Coordenação**: Fundamentos e Atualidades. Campinas: Editora Átomo, 2005.
COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry**: Principles of Structure and Reactivity, 1976.